

10/

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 788 788

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

99 00787

⑤① Int Cl⁷ : C 22 C 21/02, C 30 B 29/52

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.01.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.07.00 Bulletin 00/30.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ALUMINIUM PECHINEY Société ano-
nyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LASLAZ GERARD, COSSE FRAN-
COIS et GARAT MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : PECHINEY.

⑤④ **PRODUIT EN ALLIAGE ALUMINIUM-SILICIUM HYPEREUTECTIQUE POUR MISE EN FORME A L'ETAT SEMI-SOLIDE.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un produit en alliage alu-
minium-silicium eutectique ou hypereutectique apte au thixo-
formage, comportant (en poids) de 10 à 30% de silicium et
éventuellement du cuivre (< 10%), du magnésium (< 3%),
du manganèse (< 2%), du fer (< 2%), du nickel (< 4%), du
cobalt (< 3%) et d'autres éléments (< 0,5% chacun et 1% au
total), dont la microstructure est constituée de cristaux de si-
licium primaire, de dendrites d'aluminium de type équiaxe et
de taille inférieure à 4 mm, et d'un eutectique constitué de
grains de silicium eutectique et de grains d'aluminium eu-
tectique de taille inférieure à 4 mm.

Elle a également pour objet un procédé pour obtenir cet-
te microstructure consistant à ajouter à l'alliage de 50 à
2000 ppm (en poids) de bore, la quantité ajoutée étant en
excès par rapport à celle strictement nécessaire à la préci-
pitation des impuretés.

FR 2 788 788 - A1



**Produit en alliage aluminium-silicium hypereutectique
pour mise en forme à l'état semi-solide**

5

Domaine technique

L'invention concerne des produits en alliage Al-Si, avec éventuellement d'autres
10 éléments d'addition, dans lesquels la teneur en silicium est telle qu'elle soit égale ou
supérieure à la composition de l'eutectique (11,7% dans le cas où il n'y a pas d'autre
élément d'addition). Ces produits, tels que des billettes, découpées ensuite en lopins
correspondant à la quantité de métal nécessaire à la pièce à fabriquer, ou des ébauches
de forge, sont destinés à être réchauffés à l'état semi-solide, c'est-à-dire à une
15 température comprise entre le solidus et le liquidus de l'alliage, pour être mis en
forme, notamment par forgeage ou injection sous pression.

Etat de la technique

20 Les alliages aluminium-silicium, comportant éventuellement d'autres éléments
d'addition tels que le cuivre, le magnésium, le manganèse, le zinc, le nickel ou le
cobalt, et dans lesquels la teneur en silicium est égale ou supérieure à celle de
l'eutectique, sont utilisés pour la fabrication de pièces moulées présentant une faible
dilatation thermique et une bonne résistance au frottement, par exemple des pistons et
25 des chemises de moteurs à combustion interne, ou pièces de systèmes de freinage ou
d'embrayage. Ces alliages sont par contre assez difficiles à mouler et à usiner, et ce
d'autant plus que la teneur en silicium est élevée.

Il est donc intéressant de disposer d'un procédé qui évite la fusion complète de
l'alliage et conduise à une forme aussi proche que possible de la forme finale désirée
30 pour la pièce fabriquée. C'est le cas de la mise en forme à l'état semi-solide ou
thixoformage. Cette technique s'est développée depuis une vingtaine d'années à la
suite des travaux du Pr Flemings au MIT, en particulier pour les alliages d'aluminium.

Elle consiste à couler des demi-produits tels que des billettes en leur appliquant une force de cisaillement, par exemple par agitation mécanique ou brassage électromagnétique, de manière à transformer la structure de solidification dendritique en structure globulaire, à réchauffer des morceaux de ces demi-produits à l'état semi-solide et à les mettre en forme par injection sous pression ou forgeage. Les pièces
5 obtenues présentent une bonne santé métallurgique, avec une absence de retassure et de ségrégation et le procédé permet des cadences élevées bien adaptées aux grandes séries de l'industrie automobile.

La majeure partie des applications industrielles utilisent l'alliage AS7G à 7% de silicium (A356 et 357 selon la désignation de l'Aluminum Association). Le
10 thixoformage d'alliages d'aluminium hypereutectiques est décrit dans la demande de brevet EP 0572683 de la société Honda Giken. Cette demande préconise de partir d'un matériau solide dans lequel la taille de grain maximale des cristaux de silicium primaire est inférieure à 100 μm , ce qui évite une usure trop rapide de l'attaque et de
15 l'empreinte du moule d'injection. La demande ne donne aucune indication sur le procédé de coulée conduisant à une telle structure.

La demande de brevet JP 08-323461 (Asahi Tec) décrit un procédé de mise en forme à l'état semi-solide d'un alliage AlSi hypereutectique, dans lequel le cisaillement destiné à améliorer la rhéologie et le remplissage du moule sont concomitants, de
20 sorte que le métal entrant introduit une agitation qui conduit à une structure thixotrope et réduit la ségrégation des cristaux de silicium primaire.

L'article de I. Diewwanit et M.C. Flemings " Semi-Solid Forming of Hypereutectic Al-Si Alloys " Light Metals 1996, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 787-793, fait dans son introduction un exposé complet de la bibliographie sur la mise en
25 forme à l'état semi-solide des alliages AlSi hypereutectiques, et décrit des essais de rhéomoulage avec agitation mécanique. Aucun des moyens décrits ne permet d'améliorer de manière simple l'aptitude au thixoformage des alliages d'aluminium hypereutectiques.

30 **Objet de l'invention**

La demanderesse a découvert qu'on pouvait obtenir, pour les alliages AlSi eutectiques ou hypereutectiques, des propriétés rhéologiques à l'état semi-solide très favorables à la mise en forme par thixoformage en partant d'un produit solide présentant une structure de solidification particulière, obtenue de manière simple sans brassage
5 mécanique ou électromagnétique.

L'invention a pour objet un produit en alliage aluminium-silicium eutectique ou hypereutectique apte au thixoformage, comportant (en poids) de 10 à 30% de silicium et éventuellement du cuivre (< 10%), du magnésium (< 3%), du manganèse (< 2%), du fer (< 2%), du nickel (< 4%), du cobalt (< 3%) et d'autres éléments (< 0,5%
10 chacun et 1% au total), dont la microstructure à l'état brut de coulée est constituée de cristaux de silicium primaire, de dendrites d'aluminium de type équiaxe et de taille inférieure à 4 mm, et d'un eutectique constitué de grains de silicium eutectique et de grains d'aluminium eutectique de taille inférieure à 4 mm.

Elle a également pour objet un procédé pour obtenir cette microstructure consistant à
15 ajouter à l'alliage de 50 à 2000 ppm (en poids) de bore, la quantité ajoutée étant en excès par rapport à celle strictement nécessaire à la précipitation des impuretés.

Description de l'invention

20 La structure de solidification des alliages AlSi hypereutectiques, telle qu'on peut l'observer sur une coupe métallographique, comprend :

- a) des particules de silicium primaire dont la taille peut être affinée, notamment par ajout de 20 à 500 ppm de phosphore,
- b) des dendrites d'aluminium formées en début de palier eutectique, qui atteignent
25 souvent des tailles supérieures à 5 mm,
- c) un eutectique constitué de grains de silicium eutectique et de grains d'aluminium eutectique et, le cas échéant, de phases intermétalliques faisant intervenir les autres éléments d'alliage tels que Cu, Mg ou Ni. La taille des grains d'aluminium eutectique est corrélée à celle des dendrites et sensiblement de la même valeur. On
30 peut révéler la présence et la taille de ces grains d'aluminium eutectique d'aspect colonnaire par attaque de l'échantillon au chlorure ferrique ou aux trois acides.

La demanderesse a constaté que lorsque soit les dendrites d'aluminium, soit les grains d'aluminium eutectique, présentaient une forme de type colonnaire (ou basaltique) et une taille supérieure à 4 mm, le produit réchauffé à l'état semi-solide jusqu'à un taux de fraction liquide compris entre 20 et 60% présentait une structure mal globulisée, les grains d'aluminium eutectique présentant une forme allongée conduisant à une rhéologie défavorable à la mise en forme dans de bonnes conditions. Par contre, si les dendrites et les grains d'aluminium eutectique présentaient une structure de type équiaxe, avec une taille inférieure à 4 mm, la structure du produit réchauffé à l'état semi-solide est bien globulisée, ce qui conduit à une rhéologie favorable à une mise en forme aisée de la pièce à réaliser et une bonne qualité métallurgique de cette pièce.

Il est important que la structure selon l'invention se retrouve dans la totalité du lopin ou de l'ébauche à réchauffer. En effet, si cette structure n'existe que dans une partie, l'hétérogénéité de la structure conduit à des difficultés lors de la mise en forme.

Un moyen efficace d'obtenir, de manière fiable et répétitive, et sans recourir à un brassage mécanique ou électromagnétique, la structure selon l'invention est d'ajouter au métal liquide destiné à être coulé sous forme de billette ou d'ébauche de 0,005 à 0,2%, et de préférence de 0,01 à 0,05%, de bore.

Le bore est utilisé de manière habituelle pour la purification de l'aluminium, de manière à précipiter les impuretés telles que Ti, Zr, Mn ou V sous forme de borures intermétalliques. On utilise aussi habituellement des alliages-mères au titane et au bore, comme l'A-T5B, pour affiner le grain de l'aluminium, par formation de particules de TiB_2 ; dans ces alliages le titane est en excès par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire à la formation de TiB_2 et la teneur totale en bore ne dépasse pas 50 ppm.

Il est indispensable que le bore ajouté selon l'invention soit en excès d'au moins 0,005% par rapport à la quantité stoechiométrique strictement nécessaire à l'élimination des impuretés sous forme de composés intermétalliques. L'ajout de bore peut se faire sous forme d'alliages-mères Al-B (par exemple les alliages A-B3 ou A-B6), Si-B ou Al-Si-B (par exemple l'alliage A-S10B3). Il peut se faire également sous forme d'un flux au fluoborate.

Les produits selon l'invention peuvent être utilisés pour toutes les applications habituelles des alliages eutectiques ou hypereutectiques jusqu'à 30% de silicium,

notamment les pièces sollicitées en usure-frottement, comme les tambours et disques de freins, les cylindres ou chemises de moteurs ou de compresseurs, les pistons et les fourchettes de boîtes de vitesse.

5 Exemples

On a élaboré des alliages A-S17U4G contenant (en poids) 17% Si, 4% Cu et 0,6% Mg, avec addition de 100 ppm de phosphore pour affiner les grains de silicium primaire. L'alliage A ne contenait aucune autre addition, l'alliage B a été élaboré avec
10 addition de 0,15% de titane et 0,3% d'AT5B, alliage-mère à 5% de titane et 1% de bore. L'alliage C selon l'invention a été élaboré avec addition de 0,03% de bore. Le métal a été coulé sous forme de billettes de diamètre 75 mm par coulée semi-continue en charge, sans brassage mécanique ni électromagnétique.

L'examen d'une coupe métallographique d'une billette d'alliage A a montré, soit pour
15 toute la section de la billette, soit au moins sur la partie la plus proche du périmètre, une structure comportant des dendrites d'aluminium et des grains d'aluminium eutectique de forme colonnaire (ou basaltique) de taille comprise entre 3 et 10 mm. Après réchauffage à l'état semi-solide, à un taux de fraction liquide de l'ordre de 40%, on observe que l'aluminium eutectique n'est pas globulisé. Le test de rhéologie
20 révèle ce métal inapte au formage semi-solide. Même si la partie centrale de la billette présentait une structure moins défavorable, le remplissage du moule au thixoformage présentait des difficultés dues à l'hétérogénéité de la rhéologie entre le centre et le bord.

L'examen d'une coupe de billette d'alliage B montre une structure mixte, plutôt
25 colonnaire vers l'extérieur de la billette et plutôt équiaxe vers le centre, la taille des dendrites et des grains d'aluminium eutectique variant entre 0,2 et 10 mm. Après réchauffage à l'état semi-solide, on obtient une structure partiellement globulisée. Comme dans le cas précédent, l'hétérogénéité de la structure entraîne des variations de la rhéologie, qui conduisent à des difficultés dans le remplissage du moule.

30 Pour la billette en alliage C selon l'invention, l'examen d'une coupe révèle une structure avec des dendrites et des grains d'aluminium d'aspect équiaxe, témoignant d'une germination homogène, de taille comprise entre 0,2 et 2 mm. Après réchauffage

à l'état semi-solide, l'aluminium eutectique⁶ est parfaitement globulisé, et le test de rhéologie est systématiquement bon.

Revendications

- 5 1. Produit en alliage aluminium-silicium eutectique ou hypereutectique apte au thixoformage, comportant (en poids) de 10 à 30% de silicium et éventuellement du cuivre (< 10%), du magnésium (< 3%), du manganèse (< 2%), du fer (< 2%), du nickel (< 4%), du cobalt (< 3%) et d'autres éléments (< 0,5% chacun et 1% au total), dont la microstructure est constituée de cristaux de silicium primaire, de
10 dendrites d'aluminium de taille inférieure à 4 mm, et d'un eutectique constitué de grains de silicium eutectique et de grains d'aluminium eutectique de taille inférieure à 4 mm.
- 15 2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 0,002 à 0,05% de phosphore.
3. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 0,005 à 0,2% de bore.
- 20 4. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il contient au moins 0,005% de bore non associé sous forme de composé intermétallique à l'un au moins des éléments Ti, Zr, Mn ou V.
- 25 5. Produit selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce qu'il contient de 0,01 à 0,05% de bore.
- 30 6. Procédé de fabrication d'un produit selon la revendication 3, consistant à ajouter à l'alliage liquide servant à l'élaboration du produit une quantité de bore en excès par rapport à celle nécessaire à l'élimination des impuretés.
7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le bore est introduit dans l'alliage liquide sous forme d'alliage-mère AlB, SiB ou AlSiB.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le bore est introduit dans l'alliage liquide sous forme de flux à base de fluoborate.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 567143
FR 9900787

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 5 701 942 A (SASAKI HIROTO ET AL) 30 décembre 1997 (1997-12-30) * revendication 1; figures 9-11; exemple 2 *	1
A	US 5 009 844 A (LAXMANAN VENKATASUBRAMANIAN) 23 avril 1991 (1991-04-23) * revendication 1; figures 1-3 *	1
D,A	EP 0 572 683 A (HONDA MOTOR CO LTD) 8 décembre 1993 (1993-12-08) * revendication 1 *	1
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 004, 30 avril 1997 (1997-04-30) -& JP 08 323461 A (ASAHI TEC CORP), 10 décembre 1996 (1996-12-10) * abrégé *	1
A	KAHLEN L ET AL: "SEMI-SOLID PROCESSING OF HYPEREUTECTIC AL/SI ALLOYS", INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALUMINUM ALLOYS, VOL. 1, PAGE(S) 83 - 90 XP000607979	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C22C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 septembre 1999		Gregg, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1503 03 82 (P04C13)